JUN

1925. No. 12.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 109.

ZWÖLFTES HEFT

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung

Inhalt.

Seite

K. Brand und O. Loehr: Über die Oxydation von Diphensuccindandion-9,12 zu Phthalsäure und Benzil-o,o'-dicarbonsäure. (VII. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe.) 353

K. Brand und O. Loehr: Über Dinitro-diphensuccindandion-9,12. (VIII. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe.) . . 359

Paul Pfeiffer: Bemerkung zu der Arbeit: „Über die Säurenatur der Ketoxime" 376

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b.

Über die Oxydation von Diphensuccindandion-9,12 zu Phthalsäure und Benzil-o,o′-dicarbonsäure.

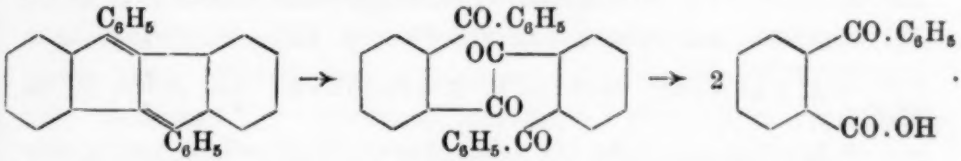
Von

K. Brand und **O. Loehr.**

(VII. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe.)

(Eingegangen am 13. März 1925.)

Bei der Oxydation von 9,12-Diphenyl-diphensuccindandien-9,11 mit Eisessig–Chromsäure erhielten Brand und Ludwig[1]) in sehr guter Ausbeute o,o′-Dibenzoyl-benzil und bei weitergehender Oxydation o-Benzoyl-benzoesäure:



Der erste Teil dieser Oxydation, also die Bildung von o,o′-Dibenzoyl-benzil, ist um so bemerkenswerter, als er uns bei der Oxydation aller bisher untersuchter Diaryl-diphensuccindadiene-9,11 begegnete.[2])

Da die Konstitution des Diphensuccindandions-9,12 bisher nur mit seinem Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin — Bildung eines Dioxims und eines Diphenyldihydrazons — von Roser[3]) begründet und durch den Verlauf der oxydativen Spaltung von 9,12-Diaryl-diphensuccindadienen-9,11, die aus dem Diphensuccindandion-9,12 gewonnen wurden, gestützt wurde, schien uns ihre endgültige Festlegung durch Abbau des Diphensuccindandions-9,12 selbst wünschenswert.

Diphensuccindandion-9,12 ist gegen chemische Agenzien recht beständig, es kann sogar aus kochender konzentrierter

[1]) Ber. **53**, 809 (1920).

[2]) Brand u. Hoffmann, Ber. **53**, 815 (1920); vgl. auch Brand gemeinsam mit Ludwig und Berlin, sowie Brand und Krey, dies. Journ. [2] **110**. Bd. [3]) Ann. Chem. **247**, 153 (1888).

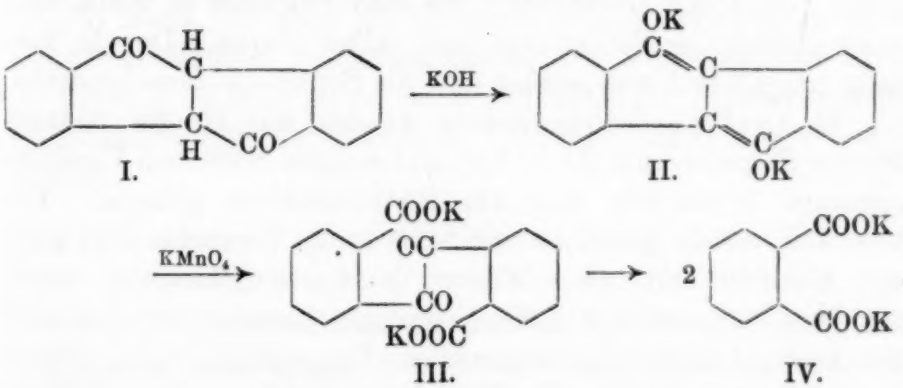
Salpetersäure umkrystallisiert werden. Nur bei sehr langem Kochen mit konzentrierter Salpetersäure wird es in Benzil-o,o'-dicarbonsäure (III) und Phthalsäure (IV) aufgespalten, und zwar herrschte bei den von uns gewählten Bedingungen letztere vor. Vanadinpentoxyd[1]) scheint die Oxydation durch Salpetersäure wohl zu beschleunigen, ohne aber deren Ergebnis wesentlich zu beeinflussen. Mit und ohne Vanadinpentoxyd wurde bei der Oxydation mit Salpetersäure in geringer Menge nebenbei eine Verbindung vom Schmp. 236° erhalten, deren Natur uns noch unbekannt ist und deren Zusammensetzung der Formel $C_{16}H_8O_6$ oder aber $C_{32}H_{14}O_{12}$ entspricht.

Der Spaltung durch Eisessig–Chromsäuregemisch, das sich zur Herstellung der o,o'-Diaroyl-benzile so gut bewährt hatte, setzte das Diphensuccindandion-9,12 selbst in der Hitze größten Widerstand entgegen. Dagegen wurde es beim Kochen mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung glatt in Benzil-o,o'-dicarbonsäure (III) verwandelt, die in einer Ausbeute von 81% — berechnet auf rohe Säure vom Schmp. 245—250°[2]), je nach

[1]) A. Naumann, Moeser u. Lindenbaum, dies Journ. [2] **75**, 146 (1907).

[2]) Der Schmelzpunkt der rohen Benzil-dicarbonsäure konnte sehr leicht durch Reinigung auf den richtigen Grad 273° gebracht werden. Die Säure wurde schon bei der Oxydation von verschiedenen anderen Ringverbindungen, namentlich von Graebe und seinen Mitarbeitern erhalten, so aus Chrysochinon, Chrysoketon, Naphthoyl-o-benzoesäure, Benz-1,2-anthrachinon, Dinaphthyl-dichinon, 2-o-Aldehydo-3-p-dimethylamino-2,3-diphenylindon. Bei der Oxydation von Chrysochinon rechnen Graebe und Hönigsberger mit der Möglichkeit, daß Benzildicarbonsäure über das inzwischen von Brand und K. O. Müller dargestellte Diphensuccindendion entsteht. Benzil-o,o'-dicarbonsäure wird am bequemsten erhalten aus Diphthalyl und Abkömmlingen des Diphthalyls z. B. Diphthalyllactonsäure. Ador, Ann. Chem. **164**, 236 (1872); Graebe u. Schmalzigaug, Ann. Chem. **228**, 132 (1885); Graebe u. Dobreff, Ann. Chem. **239**, 65 (1887); Graebe u. Juillard, Ann. Chem. **242**, 221 (1887); Graebe u. Hönigsberger, Ann. Chem. **311**, 265 (1900); Graebe u. Peter, Ann. Chem. **340**, 255 (1905); vgl. auch Scholl u. Schwinger, Ber. **44**, 2992 (1911); Kom, Ber. **17**, 3019 (1884); Gabriel u. Leupold, Ber. **31**, 2646 (1898); Thiele u. Weitz, Ann. Chem. **377**, 5 (1910); Weitz, Ann. Chem. **418**, 1 (1919); Hantzsch u. Schwiete, Ber. **49**, 213 (1916). Der Schmelzpunkt der rohen Benzil-o,o'-dicarbonsäure wurde von den genannten Forschern teilweise auch nicht höher, ja sogar niedriger gefunden als von uns. Auf die Bildung von Benzil-o,o'-dicarbonsäure bei der Oxydation von Dibenzyliden-diphensuccinden, welche Brand und K. O. Müller beobachteten, sei hingewiesen.

dem Arbeitsgange — entstand. Zunächst fällt auf, daß Diphensuccindandion der Einwirkung von Chromsäure widersteht, während die im allgemeinen viel milder wirkende neutrale Kaliumpermanganatlösung glatte Aufspaltung des Indenringsystems bewirkt. Bedenkt man aber, daß Diphensuccindandion-9,12 (I) sich in Alkali mit oranger Farbe löst und zwar fraglos unter vorherigem Übergang in die Dienolform, also unter Bildung von Alkalisalzen des 9,12-Dioxy-diphensuccindadiens-9,11 (II), so wird die verschiedene Wirkung von Chromsäure und Kaliumpermanganat verständlich. Alkalisalze des 9,12-Dioxy-diphensuccindadiens-9,11 (II), zu deren Bildung wohl in der während der Oxydation alkalisch werdenden Kaliumpermanganatlösung die Bedingungen gegeben sind, nicht aber in Chromsäure–Eisessiglösung, bieten an den Doppelbindungen sicherlich dem Oxydationsmittel bessere Angriffspunkte als das „gesättigte" Diphensuccindandion-9,12 (I), welches in der Eisessiglösung vorliegt. Der Übergang von Diphensuccindandion-9,12 in Benzil-o,o'-dicarbonsäure (III) unter dem Einfluß von Kaliumpermanganatlösung entspricht also durchaus der Spaltung von 9,12-Diaryl-diphensuccindadienen-9,11 in o,o'-Diaroyl-benzile — vgl. o. — und dürfte am besten folgendermaßen zu formulieren sein:



Im Einklang mit unserer Auffassung steht die Beobachtung von Reimer[1]), nach der die Diphenylbernsteinsäure, die im Gegensatz zum Diphensuccindandion auch in alkalischer Lösung ihren „gesättigten Charakter" beibehält, von Kaliumpermanganat nicht angegriffen wird.

[1]) Ber. 14, 1802 (1881).

Durch den von uns festgestellten Oxydationsverlauf des Diphensuccindandions ist nicht nur die von Roser angenommene Konstitution des Diphensuccindandions bestätigt worden, sondern es ist auch wahrscheinlich gemacht, daß in dessen orangefarbigen, alkalischen Lösungen Salze des 9,12-Dioxydiphensuccindadiens-9,11 Träger der Farbe sind.

Oxydation von Diphensuccindandion mit Salpetersäure.

a) 5 g Diphensuccindandion wurden mit 15 ccm konzentrierter Salpetersäure (D. = 1,4) 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach 2 Stunden schied die Lösung einen gelblichweißen Niederschlag aus, der nach dem Erkalten auf dem Goochtiegel abgesaugt, auf Ton abgepreßt und getrocknet wurde. Er wog 5 g und schmolz unter Zersetzung bei 180 bis 183°. Ein Teil des Niederschlages wurde aus viel Eisessig umkrystallisiert und schmolz dann bei 273°, bestand also aus Benzil-o,o'-dicarbonsäure. Die Hauptmenge des Niederschlages wurde erst mit Alkohol ausgekocht und dann mit wenig Eisessig erhitzt. Das vom ungelösten Anteil erhaltene Filtrat schied beim Erkalten farblose Blättchen ab, die bei 230° unter vorheriger Gelbfärbung sinterten und bei 236° unter Zersetzung schmolzen. Sie sind unlöslich in Soda, teilweise löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. Der in Eisessig ungelöste Anteil erwies sich als Benzil-o,o'-dicarbonsäure.

b) 5 g Diphensuccindandion wurden mit 15 ccm konzentrierter Salpetersäure (D. = 1,4) und einigen Körnchen Vanadinpentoxyd 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Reaktion verlief genau so wie beim ersten Versuche. Die nach dem Erkalten mit etwas Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde von dem ausgeschiedenen Niederschlage abgesaugt und letzterer mit kochendem Wasser ausgezogen. Das wäßrige Filtrat schied beim Erkalten feine weiße Blättchen — 3,6 g — vom Schmp. 199° ab, die als Phthalsäure erkannt wurden. Von konzentrierter Schwefelsäure wurden sie in das bei 128° schmelzende Phthalsäureanhydrid übergeführt, gaben mit Anilin saures phthalsaures Anilin vom Schmp. 155°[1]) und mit Resorcin die Fluoresceinreaktion.

[1]) Graebe, Ber. **29**, 2803 (1896).

Der in heißem Wasser unlösliche Rückstand schmolz bei 232° u. Z. und gab mit Sodalösung ein Filtrat, das auf Zusatz von Salzsäure 0,25 g von bei 269° schmelzender Benzil-o,o'-dicarbonsäure — aus viel Eisessig umkrystallisiert! — fallen ließ. Der in Sodalösung unlösliche Rückstand — 0,4 g — gab nach dem Auskochen mit Alkohol aus heißem Eisessig die schon unter a) erwähnten Blättchen vom Schmp. 236°. Die Verbindung ist frei von Stickstoff, ihre Analyse stimmt annähernd auf die Formeln $C_{16}H_8O_6$ oder $C_{32}H_{14}O_{12}$.

0,1302 g gaben 0,3086 g CO_2 und 0,0292 g H_2O.
0,1794 g „ 0,4236 g CO_2 „ 0,0378 g H_2O.

Gef. C 64,7 und 64,5; H 2,5 und 2,4 %.

Wir hoffen, die Natur der Verbindung noch aufklären zu können.

Einwirkung von Chromsäure auf Diphensuccindandion-9,12.

a) Aus 3,5 g Diphensuccindandion, die mit 50 ccm Eisessig aufgeschlämmt worden waren und nach Zusatz von 2 g Chromsäureanhydrid 9 Wochen lang sich selbst überlassen wurden, konnte nur unverändertes Diphensuccindandion — 2,8 g — erhalten werden.

b) Auch aus einer mit Chromsäureanhydrid versetzten und am Rückflußkühler gekochten Lösung von Diphensuccindandion in Eisessig konnte selbst nach fünfstündiger Einwirkung der Chromsäure nur unverändertes Diphensuccindandion erhalten werden.

Oxydation von Diphensuccindandion-9,12 mit Kaliumpermanganat zu Benzil-o,o'-dicarbonsäure.

5 g Diphensuccindandion wurden mit einer Lösung von 10 g Kaliumpermanganat in 600 ccm Wasser am Rückflußkühler bis zur Entfärbung gekocht. Der abfiltrierte Braunsteinschlamm, der noch einige Kryställchen von unverändertem Diphensuccindandion enthielt, wurde noch mehrmals mit Wasser ausgekocht und die mit dem ersten vereinigten Filtrate so weit als möglich eingedampft. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich aus der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit ein weißer Niederschlag ab, der nach dem Absaugen, Waschen mit heißem

Wasser und Trocknen 5,1 g wog, den Schmp. 245—250° zeigte und sich als noch nicht ganz reine Benzil-o,o'-dicarbonsäure erwies. Nach dem Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus viel Eisessig schmolz die Benzil-o,o'-dicarbonsäure bei 271°.

0,1268 g gaben 0,2982 g CO_2 und 0,0388 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_6$:		Gefunden:
C	64,4	64,2 %
H	3,3	3,4 „ .

Das von der mit Salzsäure ausgefällten Benzil-o,o'-dicarbonsäure abgesaugte Filtrat lieferte einen Ätherauszug, der 0,1 g Phthalsäure hinterließ (Fluoresceinreaktion).

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Benzil-o,o'-dicarbonsäure in den farblosen lactoiden und den gelben ketoiden Diäthylester übergeführt. Ersterer wurde erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende Lösung von 0,5 g Benzildicarbonsäure in 50 ccm Alkohol und Fällen der filtrierten Lösung nach 8 Stunden langer Einwirkung mit Wasser. Der farblose, mit Sodalösung gewaschene Niederschlag wurde erst aus Alkohol, dann nochmals aus Alkohol und Chloroform umkrystallisiert. Er war rein weiß und zeigte den angegebenen Schmelzpunkt von 174°.[1]) Zur Herstellung des ketoiden Esters wurde konzentrierte Ammoniakflüssigkeit mit einem Überschuß roher Benzildicarbonsäure geschüttelt, die ungelöste Säure abfiltriert, das Filtrat vorsichtig eingeengt und nach dem Erkalten mit konzentrierter Silbernitratlösung versetzt. Der abgesaugte weiße Niederschlag von benzildicarbonsaurem Silber wurde nach dem Waschen mit Wasser getrocknet. 2 g des Silbersalzes wurden mit 15 ccm Äthylalkohol und 2 g Jodäthyl 4 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt, die entstandene gelbe Lösung noch heiß filtriert und der beim Erkalten abgeschiedene Ester abgesaugt. Der ketoide Benzil-o,o'-dicarbonsäure-diäthylester wurde in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 155° und den anderen beschriebenen Eigenschaften erhalten.[1])

Gießen, Chem. Laboratorium der Universität.

---

[1]) Graebe u. Juillard, Ann. Chem. **242**, 221 (1887); Graebe u. Hönigsberger, Ann. Chem. **311**, 265 (1900); Hantzsch u. Schwiete, Ber. **49**, 213 (1916).

Über Dinitro-diphensuccindandion-9,12.

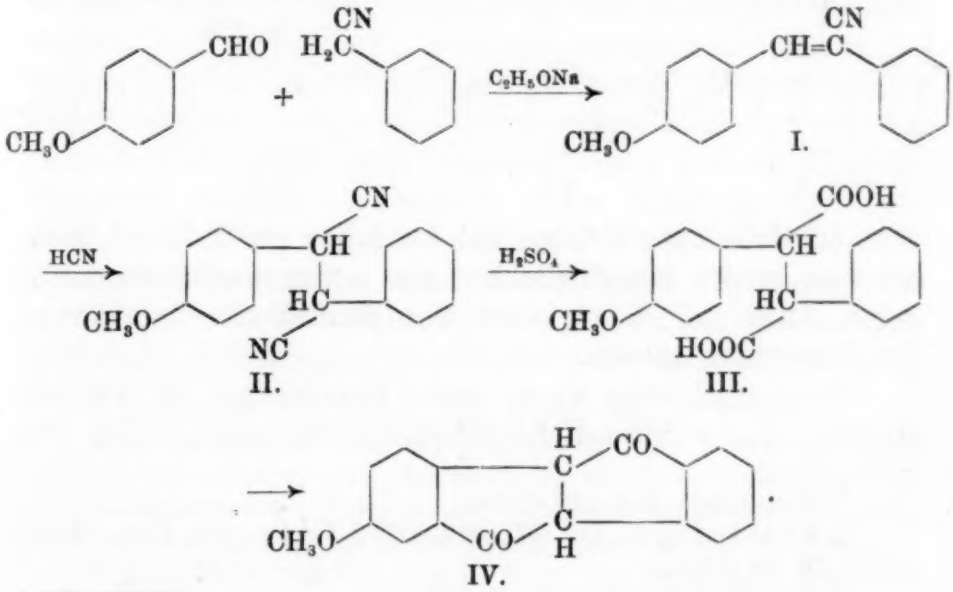
Von

K. Brand und **O. Loehr.**

(VIII. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe.)

(Eingegangen am 13. März 1925.)

In den Phenylenringen substituierte Verbindungen der Diphensuccindenreihe sind bisher noch nicht beschrieben worden. Da diese Verbindungen aber weitere Aufklärung über die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen, vor allem solcher der Diphensuccindenreihe, versprachen, haben wir versucht, sie in ähnlicher Weise aufzubauen wie das Diphensuccindandion selbst. Vor einiger Zeit hat schon Trebing[1]) auf Veranlassung von Brand Versuche angestellt, um in folgender Weise zum Methoxy-diphensuccindandion zu gelangen:

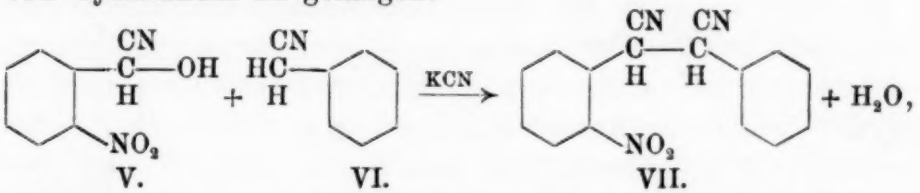


[1]) Inaug.-Dissertation, Gießen.

Bis zur p-Methoxy-diphenylbernsteinsäure (III) nahmen die Reaktionen den gewünschten Verlauf, aber die Kondensation dieser Säure zum Methoxy-diphensuccindandion (IV) gelang bisher auf keinem Wege. Entweder wurde die p-Methoxy-diphenylbernsteinsäure durch die angewandten Kondensationsmittel gar nicht verändert, oder aber so tiefgreifend, daß definierbare Reaktionsprodukte überhaupt nicht zu fassen waren.

Es wurde weiter versucht, auf ähnliche Weise zu Nitro-diphensuccindandionen zu gelangen. Hier stellten sich aber schon Schwierigkeiten bei der Bereitung der Nitro-diphenylbernsteinsäurenitrile ein. Das von Frost[1]) dargestellte und beschriebene α-Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril nimmt wasserfreie Blausäure auch in Gegenwart von Piperidin nicht auf.[2]) Beim Kochen mit Cyankalium und Ammoniumchlorid in alkoholischer Lösung beobachteten wir die Bildung einer in feinen braunen Nädelchen krystallisierenden, bei 233° schmelzenden Verbindung von der Zusammensetzung $C_{17}H_{13}ON_3$, deren Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte.

In Anlehnung an die Diphenylbernsteinsäuresynthese von Chalancy und Knoevenagel[3]) versuchten wir, zum o-Nitro-diphenylbernsteinsäurenitril (VII) durch Vereinigung von o-Nitromandelsäurenitril (V) und Benzylcyanid (VI) unter dem Einfluß von Cyankalium zu gelangen:



V. VI. VII.

aber ebenfalls ohne Erfolg. Bei der schon von Heller[4]) beobachteten großen Empfindlichkeit des o-Nitromandelsäurenitrils gegen Alkali fiel dieses unter dem Einfluß des Cyankaliums der Zersetzung anheim.

Nicht glücklicher waren unsere Bemühungen um die Darstellung des p-Nitro-diphenylbernsteinsäurenitrils. Das von

[1]) Ann. Chem. **250**, 160 (1889).

[2]) Knoevenagel, Ber. **37**, 4065 (1904); Lapworth, Proc. **19**, 189 (1903); **20**, 54 (1904).

[3]) Ber. **25**, 289 (1892); **26**, 60 (1893).

[4]) Ber. **37**, 948 (1904); **46**, 280 (1913).

Frost[1]) beschriebene α-Phenyl-p-nitrozimtsäurenitril setzte der Aufnahme von Blausäure bisher unüberwindlichen Widerstand entgegen.

Wunschgemäß verlief dagegen die Einwirkung von Blausäure auf α-Phenyl-m-nitrozimtsäurenitril[1]) (VIII), das mit Kaliumcyanid, Ammoniumchlorid und Piperidin in alkoholischer Lösung nahezu vollständig in m-Nitro-diphenylbernsteinsäurenitril (IX) überging. Dieses Dinitril (IX) konnte auch aus α-Phenyl-m-zimtsäurenitril (VIII) und wasserfreier Blausäure unter dem Einfluß von Piperidin bei Wasserbadtemperatur erhalten werden. Der Schmelzpunkt des von uns nach der zuerst genannten Methode erhaltenen m-Nitro-diphenylbernsteinsäurenitrils schwankte bei den in verschiedenen Arbeitsgängen erhaltenen Präparaten zwischen 175 und 182°, eine Erscheinung, die wohl durch Auftreten von Isomeren in wechselnder Menge zu erklären ist. Die Trennung der isomeren Nitrobernsteinsäurenitrile haben wir auf spätere Gelegenheit verschoben.

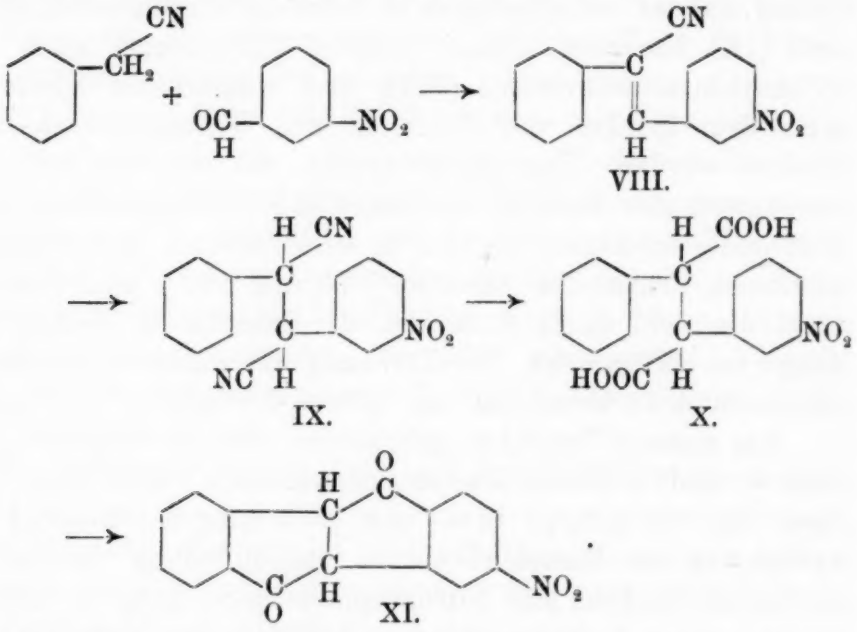
Aus unseren Versuchen geht hervor, daß bei dem α-Phenyl-o-nitro- und α-Phenyl-p-nitro-zimtsäurenitril unter dem Einflusse der Nitrogruppe in o- bzw. p-Stellung die Neigung zur Anlagerung von Blausäure an die Doppelbindung verloren gegangen ist, während eine Nitrogruppe in m-Stellung zur Doppelbindung deren Aufnahmefähigkeit für Blausäure nicht aufhebt, sondern nur vermindert. α-Phenylzimtsäurenitril lagert bei Gegenwart von Piperidin Blausäure schon bei gewöhnlicher Temperatur an[2]), α-Phenyl-m-nitrozimtsäure reagierte unter den gleichen Bedingungen auch innerhalb von 4 Wochen nicht mit Blausäure, sondern es bedurfte einer Erhöhung der Temperatur auf 100°, um die Addition durchzusetzen. Die drei α-Phenylnitrozimtsäuren verhalten sich gegen Blausäure genau so wie gegen Brom. Nach Frost[3]) addiert nur die m-Nitroverbindung glatt Brom, nicht aber die o- und p-Nitroverbindung.

[1]) Dargestellt nach Frost, Ann. Chem. 250, 161 (1889).

[2]) Knoevenagel, Ber. 37, 4063 (1904). Zur Kontrolle unserer Versuche mit α-Phenylnitrozimtsäurenitrilen haben wir wasserfreie Blausäure in Gegenwart von Piperidin auf α-Phenyl-zimtsäurenitril einwirken lassen und ohne Schwierigkeiten das Diphenyl-bernsteinsäurenitril erhalten.

[3]) Ann. Chem. 250, 160 (1889). Über die Anlagerung von Brom an substituierte α-Phenylzimtsäurenitrile vgl. auch bei Bistrzycki u. Stelling, Ber. 34, 3081 (1901) und bei Borsche u. Streitberger,

m-Nitro-diphenylbernsteinsäurenitril (IX) wird beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 170° zu m-Nitro-diphenylbernsteinsäure (X) verseift. Aber diese Säure konnte bisher nicht in das entsprechende Nitro-diphensuccindandion (XI) übergeführt werden, so daß von den folgenden Reaktionen die letzte noch nicht realisiert werden konnte:



Man geht wohl nicht fehl, die Ursache für das Ausbleiben der Bildung des Indenringes darin zu suchen, daß bei erfolgendem Ringschluß die in den Benzolkern eintretende Carbonylgruppe in p- oder aber in o-Stellung zur Nitrogruppe treten müßte, die aber nach allen Erfahrungen einer solchen Reaktion Widerstand entgegensetzt. Es ist in Aussicht genommen, die von Reimer[1]) beschriebene p,p'-Dinitro-diphenylbernsteinsäure — erhalten durch Nitrieren von Diphenylbernsteinsäure — auf ihre Fähigkeit zur Bildung eines Dinitro-diphensuccindandions zu prüfen.

Nach den vergeblichen Bemühungen zur Synthese eines Nitro-diphensuccindandions haben wir die unmittelbare Nitrierung des Diphensuccindandions versucht, die um so mehr Er-

---

Ber. 37, 3163 (1904). Vgl. auch Gilbert T. Morgan u. Harry Gordon Reeves, Chem. Zentralbl. 1922, III, 148.

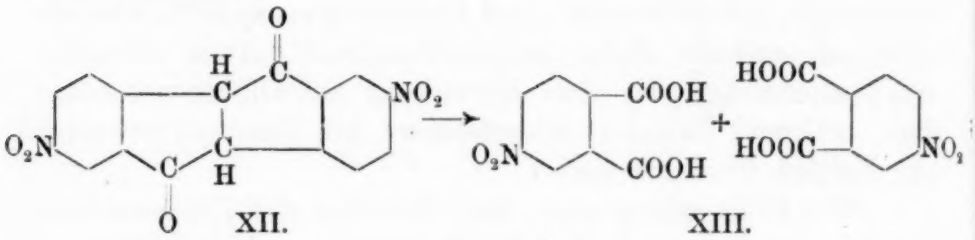
[1]) Ber. 14, 1802 (1881).

folg versprach, als schon Reimer[1]) die Diphenylbernsteinsäure ohne Schwierigkeiten nitrieren konnte und sich auch Hydrindon und Hydrindonabkömmlinge nitrieren lassen (vgl. u.). Aber Diphensuccindandion ist recht beständig gegen konzentrierte, selbst rauchende Salpetersäure, in der es sich beim Kochen löst und beim Erkalten unverändert wieder abscheidet, wenn das Erhitzen nicht gar zu lange anhält. Bei sehr langem Kochen mit Salpetersäure aber wird das Diphensuccindandion zu Benzil-o,o'-dicarbonsäure und Phthalsäure oxydiert, wie wir schon an anderer Stelle zeigen konnten.[2]) Auch Diacetyl-ortho-salpetersäure ist ohne Einwirkung auf Diphensuccindandion, während Salpeter–Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nur harzige Produkte liefert.

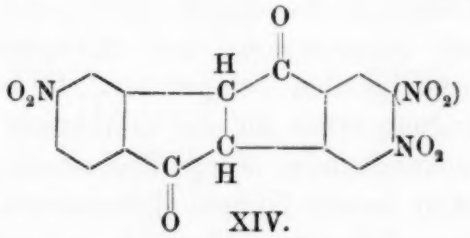
Schließlich gelang aber die Nitrierung des Diphensuccindandions mit Kaliumnitrat–Schwefelsäure unter Eiskühlung und später auch mit Salpetersäure und Schwefelsäure bei einer -5^0 nicht übersteigenden Temperatur. In beiden Fällen — auch bei Anwendung einer für die Einführung von zwei Nitrogruppen nicht ausreichenden Menge Kaliumnitrat oder Salpetersäure — entstand immer Dinitro-diphensuccindandion. Kocht man das Dinitro-diphensuccindandion mit einem Überschuß von Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat, so entsteht in einer Ausbeute von 57 % 4-Nitro-1,2-phthalsäure (XIII), die als saures Anilinsalz und als 4-Nitrophthalanil charakterisiert wurde. Der Oxydationsverlauf zeigt wohl, daß beide Nitrogruppen auf die beiden Indenkerne verteilt sind, einen eindeutigen Schluß auf die Stellung der Nitrogruppen gestattet er aber nicht. Die beiden Nitrogruppen können sich in 2,6- (XII), oder 3,7- (XIV), oder in 2,7-Stellung (XIV) befinden, in allen drei Fällen ist die Bildung von 4-Nitro-o-phthalsäure möglich. Am unwahrscheinlichsten ist, daß die beiden Nitrogruppen die 2,7- (XIV), also eine unsymmetrische Stellung einnehmen. Da die Nitrogruppe im allgemeinen in Metastellung zur Carbonylgruppe tritt, da weiterhin bei der Nitrierung der Diphenylbernsteinsäure[3]) die p,p'-Dinitro-diphenylbernsteinsäure und bei der Nitrierung des Hydrindons sowie des Methyl-

[1]) Ber. **14**, 1802 (1881).
[2]) K. Brand u. O. Loehr, dies. Journ. [2] **109**, 353 (1925).
[3]) Reimer, Ber. **14**, 1802 (1881).

hydrindons nach den Untersuchungen von J. von Braun und K. Heiden[1]) 6-Nitro-hydrindon und 6-Nitro-3-methyl-hydrindon entstehen, sich also auch hier die Nitrogruppe in Metastellung zur Carbonylgruppe begibt, so darf wohl angenommen werden, daß bei der Nitrierung des Diphensuccindandions-9,12 das 2,6-Dinitro-diphensuccindandion-9,12 (XII) gebildet wird, dessen Übergang in 4-Nitro-o-phthalsäure sich gemäß folgender Gleichung vollzieht:



XII. XIII.



XIV.

Die Reduktion des 2,6-Dinitro-diphensuccindandions mit Natriumsulfhydrat oder mit Zinkstaub und Eisessig führte nicht zu dem gesuchten Diamino-diphensuccindandion-9,12. Mit Zinn und Salzsäure wurde dagegen eine Diaminoverbindung erhalten, deren Zusammensetzung mit der des Diamino-diphensuccindandions übereinstimmte, und die auch das entsprechende Verhalten zeigte. Die Untersuchung dieser Aminoverbindung wird fortgesetzt.

Versuche.

α-Phenyl-p-methoxyzimtsäurenitril,

$CH_3O.C_6H_4.\overset{H}{C}=\overset{CN}{C}.C_6H_5$ (Trebing).

Nach der Vorschrift von M. V. Frost[2]) wurde ein Gemisch von 100 g Benzylcyanid und 116 g p-Methoxybenzaldehyd mit

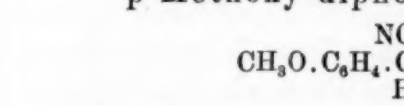
---

[1]) Ber. **49**, 1276 (1916).

[2]) Ann. Chem. **250**, 156 ff. (1889).

50 ccm einer 20 prozent. Natriumäthylatlösung versetzt. Nach Beendigung der unter starker Selbsterwärmung augenblicklich einsetzenden Reaktion wurde die Masse zur Entfernung des Anisaldehyds mit Wasserdampf behandelt und aus Alkohol umkrystallisiert. Das Phenylmethoxyzimtsäurenitril wurde in derben Nadeln vom Schmp. 93° erhalten.[1])

p-Methoxy-diphenylbernsteinsäurenitril,



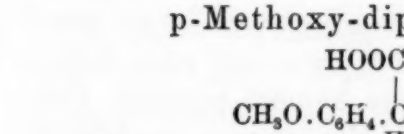
(Trebing).

Die siedende Lösung von 100 g α-Phenyl-p-methoxyzimtsäurenitril in 250 ccm Alkohol wurde abwechselnd in kleinen Portionen mit einer Lösung von 70 g Cyankalium[2]) in 200 ccm Wasser und einer heißen Lösung von 60 g Salmiak in 100 ccm Wasser versetzt. Schon nach kurzem Kochen beginnt die Abscheidung des p-Methoxy-diphenylbernsteinsäurenitrils, und sie ist nach 2 Stunden beendet. Das Dinitril wird heiß abgesaugt, mehrmals mit heißem Wasser und zuletzt mit Alkohol gewaschen. Die so gewonnenen farblosen Körnchen sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, aus heißem Eisessig, Benzol oder Xylol umkrystallisiert, liefern sie farblose feine Nädelchen vom Schmp. 193°.

Berechnet für $C_{17}H_{14}ON_2$:		Gefunden:	
N	10,7	10,4	10,5 %.

Das p-Methoxy-diphenylbernsteinsäurenitril wurde ohne Rücksicht auf etwa entstandene Isomere verseift.

p-Methoxy-diphenylbernsteinsäure,



(Trebing).

1 Teil p-Methoxy-diphenylbernsteinsäurenitril wurde mit 3 Teilen verdünnter Schwefelsäure (1 konz. H_2SO_4 + 1 H_2O) etwa 3 Stunden lang gekocht und das Gemisch nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in Natronlauge gelöst.

[1]) Vgl. a. Bodroux, Chem. Zentralbl. **1911**, II, 1027; **1912**, I, 1709.

[2]) Nach neueren Versuchen dürfte man mit einer weit geringeren Menge Cyankalium auskommen.

Aus der filtrierten, alkalischen Lösung schied sich die rohe p-Methoxy-diphenylbernsteinsäure als farbloses Pulver vom Schmp. 218° ab. Nach dem Trocknen aus heißem Xylol umkrystallisiert, wurde die Methoxy-diphenylbernsteinsäure in weichen, seideglänzenden Nädelchen vom Schmp. 221° erhalten.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_5$:		Gefunden:	
C	68	68,1	68,1 %
H	5,3	5,6	5,6 „ .

Beim Versuch, die Methoxy-diphenylbernsteinsäure durch konzentrierte Schwefelsäure, in gleicher Weise wie die Diphenylbernsteinsäure zum Diphensuccindandion, zum Methoxy-diphensuccindandion zu kondensieren, wurden beim Eingießen der Reaktionsmischung in Wasser klare Lösungen erhalten. Es war wohl Sulfonierung eingetreten. Bei Verwendung von Eisessig–Schwefelsäuremischungen trat entweder Sulfonierung ein, oder aber die Methoxy-diphenylbernsteinsäure blieb unverändert. Ebensowenig gelang die Kondensation mit Phosphorpentoxyd, sirupöser Phosphorsäure, Phosphoroxychlorid, Zinntetrachlorid, Chlorzink, wasserfreier Oxalsäure und mit Kaliumbisulfat. Auch Versuche, über das Chlorid der Säure zu dem gesuchten Methoxy-diphensuccindandion zu gelangen, schlugen bisher fehl, werden aber noch fortgesetzt.

α-Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril, $O_2N.C_6H_4.\overset{H}{C}=\overset{CN}{C}.C_6H_5$.

Bei der Herstellung dieses Nitrils hielten wir uns im wesentlichen an die Angaben von Frost[1]), die wir bestätigen können. Die durch Erwärmen auf 50° verflüssigte Mischung von 50 g Benzylcyanid und 65 g o-Nitrobenzaldehyd wurde nach dem Abkühlen unter gutem Umrühren mit einer Lösung von 2 g Natrium in 35 ccm absolutem Alkohol versetzt. Unter heftigem Aufschäumen und starker Erwärmung entsteht ein zäher, mit Krystallen durchsetzter Brei, der mit abnehmender Temperatur mehr und mehr erhärtet. Nach längerem Stehen wurde die Masse mit Wasser und mit Alkohol gewaschen und mehrfach aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Das α-Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril zeigt die von Frost[1]) angegebenen Eigenschaften und schmilzt bei 128°. Die Ausbeute betrug 40—50 % der Theorie. In gleicher Ausbeute, aber sofort

[1]) Ann. Chem. 250, 156 ff. (1889).

in viel reinerer Form entsteht das Nitril bei der Kondensation von 5 g Benzylcyanid und 6,5 g o-Nitrobenzaldehyd in 40 ccm absolutem Alkohol mit der entsprechenden Menge Natriumäthylat.

Aus der 15 Stunden lang gekochten Mischung von 8 g α-Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril, 80 ccm Alkohol, 6 g Cyankalium, gelöst in 10 ccm Wasser, 5 g Salmiak, gelöst in 10 ccm Wasser, und 25 Tropfen Piperidin schieden sich beim Abkühlen feine braune Nadeln ab, die nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 233° konstant schmolzen. Die Verbindung löst sich leicht in Äther, Eisessig, Essigester, etwas weniger leicht in Benzol und Toluol, fast unlöslich ist sie in Petroläther und Ligroin, ziemlich leicht löst sie sich in Äthyl- und Methylalkohol in der Hitze, weniger leicht in der Kälte. Beim Erhitzen der Verbindung mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 160—170° oder auf 220—230° konnten definierbare Verbindungen nicht erhalten werden; einmal wurde die Bildung von in Natronlauge löslichen, durch Salzsäure aus dieser Lösung abscheidbaren gelben Flocken vom Schmp. 191° beobachtet. Die Analyse der bei 233° schmelzenden Verbindung ergab folgende Werte:

3,5 mg gaben 9,515 mg CO_2 und 1,45 mg H_2O.
0,1876 g „ 25,9 ccm N bei 21° und 750 mm.
2,678 mg „ 0,379 ccm N bei 11° und 724 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}ON_3$:		Gefunden:	
C	74,2	74,14	— %
H	4,7	4,6	— „
N	15,3	15,6	15,8 „ .

Dieselbe Verbindung vom Schmp. 233°, deren Natur wir noch aufzuklären hoffen, entsteht auch beim Kochen von α-Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril mit Kaliumcyanid und Salmiak in Alkohol ohne Zusatz von Piperidin.

3 g α-Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril, 2 ccm wasserfreie Blausäure, 10 ccm Alkohol und 5 Tropfen Piperidin wurden vier Wochen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die Mischung ergab beim Aufarbeiten unverändertes Phenylnitrozimtsäurenitril vom Schmp. 128°. Beim Erhitzen derselben Mischung im Einschlußrohr auf 100° oder auch auf 130—140° konnte irgendeine krystallisierende Verbindung nicht erhalten werden.

α-Phenyl-p-nitrozimtsäurenitril,

$$O_2N.C_6H_4.\overset{H}{C}=\overset{CN}{C}.C_6H_5.$$

Die tropfenweise mit 3 ccm einer Natriumäthylatlösung — 7,8 g Natrium in 100 ccm Alkohol — versetzte Lösung von 6,5 g p-Nitrobenzaldehyd und 5 g Benzylcyanid schied unter Dunkelfärbung und Erwärmung ein dunkelgrünes Pulver ab. Dieses wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und durch mehrstündiges Umlösen aus Alkohol von orangegelber Farbe erhalten. α-Phenyl-p-nitrozimtsäurenitril schmilzt bei 118—119°.[1]) Ausbeute 2,8 g. Beim Kochen der Lösung des α-Phenyl-p-nitrozimtsäurenitrils mit Kaliumcyanid und Salmiak unter Zusatz von Piperidin wurde das Nitril unverändert zurückgewonnen. Auch der Versuch, wasserfreie Blausäure unter dem Einfluß von Piperidin anzulagern, mißlang; bei gewöhnlicher Temperatur blieb das Nitril unverändert, bei 100° und bei 130° wurden undefinierbare schwarze Massen erhalten.

m-Nitro-diphenylbernsteinsäurenitril,

$$O_2N.C_6H_4.\overset{H}{\underset{NC}{C}}-\overset{H}{\underset{CN}{C}}.C_6H_5.$$

Zu der Lösung von 5 g α-Phenyl-m-nitrozimtsäurenitril[1]), das in gleicher Weise wie die entsprechende o-Verbindung dargestellt wurde, in 125 ccm Alkohol wurden durch den Rückflußkühler die unter Kühlung gemischten Lösungen von 5 g Kaliumcyanid in 15 ccm Wasser und 6 g Ammoniumchlorid in 20 ccm Wasser gegeben und noch 25 Tropfen Piperidin zugefügt. Das zunächst infolge der Abkühlung ausgefallene Phenylnitrozimtsäurenitril geht nach kurzem Erwärmen wieder in Lösung und nach etwa achtstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade scheidet die Flüssigkeit bereits in der Wärme Krystalle von rötlicher Farbe aus. Nachdem sich die Flüssigkeit über Nacht abgekühlt hat, werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit heißem Wasser nachgewaschen und schließlich aus heißer Ameisensäure (D. = 1,2) dreimal umkrystallisiert. So erhält man das m-Nitro-diphenylbernsteinsäurenitril in weißen Nadeln vom Schmp. 175—182°. In Al-

[1]) Ann. Chem. **250**, 156 ff. (1889).

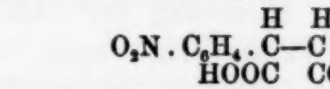
kohol ist das Nitril schwer löslich, es löst sich in Benzol und Eisessig, sehr schwer wird es von kalter, ziemlich leicht von heißer Ameisensäure aufgenommen. Eine Trennung der isomeren Nitrile — das Schmelzpunktsintervall deutet darauf hin, daß ein Gemisch von Isomeren vorliegt — wurde auf später verschoben. Ausbeute an rohem Nitril 5 g, d. s. 91 %.

0,1843 g gaben 0,469 g CO_2 und 0,0685 g H_2O.
0,2352 g „ 31,1 ccm N bei 23° und 749 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{11}O_2N_3$:		Gefunden:
C	69,3	69,4 %
H	4	4,2 „
N	15,2	15,3 „ .

Bei der vierwöchigen Einwirkung von 2 ccm wasserfreier Blausäure auf 3 g Phenyl-m-nitrozimtsäurenitril in 10 ccm Alkohol in Gegenwart von 5 Tropfen Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur wurde das bei 133° schmelzende Nitril unverändert zurückgewonnen. Wurde die gleiche Mischung 10 Stunden lang auf dem Wasserbade im Einschlußrohr erhitzt, die dunkle Reaktionsmasse mit 100 ccm Äther versetzt, filtriert und der Rückstand aus heißer Ameisensäure unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, so wurden Nadeln erhalten, die nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 182° schmolzen. Eine Mischprobe mit dem in obiger Weise bereiteten m-Nitro-diphenylbernsteinsäurenitril schmolz ebenfalls bei 182°. Ausbeute 1,3 g, d. s. 40 %. Da bei 100° ein Teil des angewandten α-Phenyl-m-nitrozimtsäurenitrils unverändert blieb, wurde die Anlagerung von wasserfreier Blausäure bei 130—140° versucht, es entstanden aber nur harzige Produkte.

m-Nitro-diphenylbernsteinsäure,



1 g Nitro-diphenylbernsteinsäurenitril wurde im Einschlußrohr mit 3,5 ccm konzentrierter Salzsäure langsam auf 150 bis 170° erhitzt und 3 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten. Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, in nur wenig mehr als der nötigen Menge Natronlauge gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Die ausgeschiedene Säure wurde noch-

mals in Sodalösung aufgenommen, wiederum gefällt und schließlich aus einer Mischung von 1 Teil Alkohol und 7 Teilen Wasser umkrystallisiert. m-Nitro-diphenylbernsteinsäure krystallisiert in kleinen Nadeln, die bei 229° sintern und bei 235° schmelzen. Die Ausbeute betrug 0,9 g, d. s. 80%.

0,107 g gaben 0,2376 g CO_2 und 0,0408 g H_2O.
0,2142 g „ 8,6 ccm N bei 20° und 746 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_6N$:		Gefunden:
C	61,0	60,6 %
H	4,1	4,3 „
N	4,4	4,6 „ .

Alle bisherigen Versuche, m-Nitro-diphenylbernsteinsäure mit konzentrierter Schwefelsäure in das Nitro-diphensuccindandion überzuführen, waren ohne Ergebnis. Entweder wurde die Säure zurückgewonnen, oder aber es entstanden nicht definierbare Produkte.

Nitrierung von Diphensuccindandion-9,12.

Die glatte Nitrierung des Diphensuccindandions stieß zunächst auf Schwierigkeiten. Wurde 1 g Diphensuccindandion mit 5 ccm Salpetersäure (D. = 1,4) 10 Minuten lang gekocht, so ging es zwar in Lösung, schied sich aber beim Abkühlen unverändert wieder ab. Ein ähnliches Ergebnis hatte die Behandlung von 2 g Diphensuccindandion mit 20 ccm Eisessig und 5 ccm Salpetersäure, auch hier wurde das Diketon zurückgewonnen. Ebenso blieb Diacetyl-ortho-salpetersäure bei Wasserbadtemperatur ohne Einwirkung auf Diphensuccindandion. Wurde dagegen 1 g Diphensuccindandion in Mischungen von 1 Teil Salpetersäure mit 1,5, 2, 3, 4 oder 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure unter Milderung der heftigen Reaktion durch Außenkühlung mit Wasser eingetragen, so entstanden gelbe bis rote Massen ohne jede Neigung zur Krystallisation. Milderung der Reaktion zwischen Salpetersäure und Diphensuccindandion durch Verdünnen der Nitriersäure mit Eisessig — auf 2 g Diphensuccindandion, 5 ccm Nitriersäure (1 HNO_3 + 1,5 H_2SO_4) und 10 ccm Eisessig — hatte zur Folge, daß überhaupt keine Einwirkung der Salpetersäure auf das Diphensuccindandion stattfand. Schließlich führte folgende Methode zum Ziel.

2,6-Dinitro-diphensuccindandion-9,12.

5 g Diphensuccindandion werden unter kräftigem Umschütteln in eine Mischung von 10 g Kaliumnitrat und 100 g reiner konzentrierter Schwefelsäure unter guter Eiskühlung eingetragen. Unter mäßiger Braunfärbung geht das Diketon in Lösung. Nachdem die Mischung 1—2 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hat, wird sie auf Eis gegossen, der ausgeschiedene Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Hierbei entweichen gelegentlich nitrose Dämpfe. Beim raschen Abkühlen der Eisessiglösung scheiden sich feine weiße Nadeln, beim langsamen Erkalten gelbe Prismen ab. Die fein zerriebenen Krystalle sintern bei 234° und schmelzen bei 241°, die größeren Krystalle schmelzen bei 244°. Ausbeute 50—55%.

0,1554 g gaben 0,3364 g CO_2 und 0,0374 g H_2O.
0,1992 g „ 15,3 ccm N bei 23° und 751 mm.

Berechnet für $C_{16}H_8O_6N_2$:		Gefunden:
C	59,3	59,1 %
H	2,5	2,7 „
N	8,7	8,7 „ .

Dinitro-diphensuccindandion ist in Alkohol, Benzol, Essigester und in Aceton in der Kälte schwer, in der Hitze etwas leichter löslich, recht leicht wird es von Chloroform, nur spurenweise von Äther, Petroläther und Ligroin aufgenommen.

Trägt man 1 g Diphensuccindandion in kleinen Mengen nach und nach in mit 5 g Eis–Kochsalzmischung gekühlte Salpeter–Schwefelsäure — 1 + 1,5 — ein, so tritt sofort heftige Reaktion ein, die durch kräftiges Schütteln und Kühlen der Mischung gemäßigt wird. Ist alles Diphensuccindandion in Lösung gegangen, so wird die Flüssigkeit auf Eis gegossen, der entstandene Niederschlag in der oben angegebenen Weise behandelt und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält ebenfalls Dinitro-diphensuccindandion vom Schmp. 240°.

Wurden 5 g Diphensuccindandion mit 2,3 g Kaliumnitrat — etwas mehr, als für die Einführung einer Nitrogruppe erforderlich ist, — und 75 g reiner konzentrierter Schwefelsäure nitriert, so wurden beim Umkrystallisieren aus Eisessig feine Nadeln vom Schmp. 221° erhalten, deren Schmelzpunkt nach siebenmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig auf 240° stieg und sich dann nicht mehr änderte. Ein Mischschmelzpunkt

dieser Verbindung mit Dinitro-diphensuccindandion schmolz ebenfalls bei 240°. Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation aus Eisessig gab nach mehrtägigem Stehen weiße Krystalle, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 202° (unkorr.) schmolzen und sich als Diphensuccindandion erwiesen, der Mischschmelzpunkt mit diesem lag ebenfalls bei 202° (unkorr.).[1]) Es war also ein Teil des angewandten Diphensuccindandions nicht nitriert worden, der andere Teil hatte zwei Nitrogruppen aufgenommen.

Oxydation des 2,6-Dinitro-diphensuccindandions zu 4-Nitrophthalsäure.

2 g Dinitro-diphensuccindandion wurden am Rückflußkühler mit einer Lösung von 7 g Kaliumpermanganat und 6 g Magnesiumsulfat in 140 ccm Wasser 3—4 Stunden bis zur Entfärbung gekocht. Der abgeschiedene Braunsteinschlamm wurde abgesaugt, mit heißem Wasser ausgewaschen und die vereinigten Filtrate möglichst weit eingeengt. Die beim Übersättigen mit konzentrierter Salzsäure entstandene Trübung wurde abfiltriert und das Filtrat viermal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Schicht wurde abgetrennt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Trockenrückstand mit Äther ausgezogen und die filtrierte ätherische Lösung mit den ersten vier Ätherauszügen vereinigt. Der beim Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g frisch destilliertem Anilin in 10 ccm Alkohol versetzt. Nach einigen Stunden hatte sich saures 4-nitro-o-phthalsaures Anilin[2]) in Blättchen vom Schmp. 184° abgeschieden, es wog nach dem Trocknen bei 60—70° 2,5 g, d. s. 57% der zu erwartenden Menge. Durch 15 stündiges Erhitzen auf 130° im Trockenschranke wurde das saure nitrophthalsaure Anilin in 4-Nitro-phthalanil übergeführt, welches, aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, entsprechend den Angaben[3]) der Literatur in gelben, bei 194° schmelzenden Nadeln erhalten wurde.

---

[1]) Korr. Schmelzpunkt des Diphensuccindandions: 209—210°.

[2]) C. Graebe u. J. Buenzod, Ber. 32, 1993 (1899).

[3]) C. Graebe u. J. Buenzod, Ber. 32, 1993 (1899); Bogert u. Boroschek, Chem. Zentralbl. 1901, II, 1158.

0,1322 g gaben 0,3052 g CO_2 und 0,0394 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_8O_4N_2$:		Gefunden:
C	62,7	63 %
H	3,0	3,3 „ .

Reduktion des 2,6-Dinitro-diphensuccindandions.

Da beim Kochen von Dinitro-diphensuccindandion mit Natriumhydrosulfid bisher nur harzige Stoffe erhalten wurden und auch die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig nicht den gewünschten Verlauf nahm, wenn auch gewisse Anzeichen für die teilweise Bildung einer Aminoverbindung sprachen, so wurde die Reduktion mit Zinn und Salzsäure durchgeführt.

4 g Dinitro-diphensuccindandion wurden in 60 ccm konzentrierter Salzsäure aufgeschlämmt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit 9 g Zinngranalien versetzt. Unter Abscheidung eines weißen krystallinen Niederschlages ging das Dinitro-diphensuccindandion in Lösung. Nach eintägigem Erwärmen wurde die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Zinndoppelsalz der entstandenen Aminoverbindung abfiltriert, letzteres wieder in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Die von dem Schwefelzinn abfiltrierte, auf dem Wasserbade eingeengte Flüssigkeit schied beim Abkühlen gelblichweiße, Chlorwasserstoff enthaltende Krusten ab. Diese wurden scharf abgesaugt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und ihr Gehalt an Chlorwasserstoff nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator mit Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein titriert.

0,2524 g gaben 0,0253 g HCl; 0,28 g gaben 0,0281 g HCl.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_2.2HCl$:			
HCl	21,8 % .		
Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2N_2.HCl$:		Gefunden:	
HCl	12,2	10	10 % .

In den Krusten lag also wohl das einfach salzsaure Diamino-diphensuccindandion vor. In salzsäurehaltigem Wasser ist das Salz löslich, diese Lösung gibt nach Zusatz von Kaliumnitrit mit sodaalkalischem R-Salz eine rote Lösung. Wolle wird von letzterer in essigsaurem Bade gelbstichig rot, Baumwolle im alkalischen Bade blau gefärbt. Beim Ansäuern mit Salzsäure schlägt die blaue Farbe auf der Baumwolle in Rot um, doch kehrt beim Waschen mit Leitungswasser die blaue Farbe wieder.

Beim Versetzen der heißen Lösung des salzsauren Diaminodiphensuccindandions mit Natronlauge oder Ammoniak scheidet sich ein hellgelber Niederschlag aus, der in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Alkohol und Amylacetat nehmen nur sehr wenig von dieser Verbindung auf, etwas mehr wird sie von Pyridin gelöst, ohne daß sie sich aber aus der Pyridinlösung krystallin abscheidet. Aus heißem Anilin erhält man ein — scheinbar krystallines — Pulver, das nach dem Waschen mit viel Alkohol auf dem Wasserbade getrocknet und dann analysiert wurde. Die Analysenergebnisse stimmen annähernd auf das Diamino-diphensuccindandion.

20,870 mg gaben 55,985 mg CO_2 und 8,78 mg H_2O.
5,47 mg „ 0,56 ccm N bei 25° und 714 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
C	72,7	73,2 %
H	4,5	4,7 „
N	10,6	10,7 „ .

Das vermutliche Diamin und sein einfach salzsaures Salz sind bei 280° noch nicht geschmolzen, sondern haben sich lediglich geschwärzt.

Anhang:

Über die Kondensation von Aldehyden mit Benzylcyanid unter dem Einfluß von Piperidin.

Bei der Kondensation von Nitrobenzaldehyden mit Benzylcyanid unter dem Einfluß von Natriumäthylat treten dunkelgefärbte Nebenprodukte auf, welche nicht nur die Ausbeute an den gesuchten α-Phenyl-nitrozimtsäurenitrilen herabsetzen, sondern auch deren Reinigung erschweren. Wir haben daher versucht, das Natriumäthylat, welches wohl neben einer kondensierenden auch eine reduzierende Wirkung auf die Nitrobenzaldehyde ausübt, durch Piperidin zu ersetzen. Da wir über die Verwendung von Piperidin für den genannten besonderen Zweck in der uns zugänglichen Literatur keine Angaben finden konnten, geben wir ganz kurz unsere Erfahrungen bekannt.

α-Phenylzimtsäurenitril.

Beim Zusatz vom 25 Tropfen Piperidin zu einer Mischung von 5 g Benzaldehyd und 6 g Benzylcyanid trat geringe Selbsterwärmung der Mischung ein. Es wurde noch 6 Stunden auf dem Wasserbade und 1 Stunde im Ölbade auf 120° erhitzt,

das Reaktionsprodukt mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des Phenylzimtsäurenitrils lag bei 86°[1]), die Ausbeute betrug 10 g, d. s. 90%.

α-Phenyl-m-nitrozimtsäurenitril.

6,5 g m-Nitrobenzaldehyd und 5 g Benzylcyanid wurden nach Zusatz von 25 Tropfen Piperidin 4 Stunden lang im Ölbade auf 130—140° erhitzt. Das noch warme Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol verrieben und einige Zeit sich selbst überlassen. Das Phenyl-m-nitrozimtsäurenitril schmolz nach dem Absaugen des Alkohols und Umkrystallisieren aus Eisessig bei 133°.[1]) Ausbeute 4,2 g, d. s. 44%.

In derselben Weise konnte auch α-Phenyl-p-nitrozimtsäurenitril vom Schmp. 118° dargestellt werden.

o-Nitro- und 2,4-Dinitro-benzaldehyd lieferten bei gleicher Behandlung mit Piperidin und Benzylcyanid dunkle, zähe Öle, die nicht zur Krystallisation zu bringen waren.

α-Phenylcumarin.

5 g Salicylaldehyd, 5 g Benzylcyanid und 25 Tropfen Piperidin wurden gemischt. Unter Selbsterwärmung trat Rotfärbung ein. Die 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmte Mischung schied beim Abkühlen gelbe Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblos wurden und bei 140° schmolzen. Statt des erwarteten α-Phenyl-o-oxyzimtsäurenitrils vom Schmp. 104°[2]) war also unter gleichzeitiger Verseifung der Cyangruppe α-Phenylcumarin[1]) entstanden.

0,1042 g gaben 0,3108 g CO_2 und 0,0481 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2$:		Gefunden:
C	81,1	81,4 %
H	4,5	5,1 „ .

Piperidin dürfte für die Darstellung von manchen substituierten α-Phenylzimtsäurenitrilen nur dann dem Natriumäthylat vorzuziehen sein, wenn es sich um die schnelle Bereitung reiner Nitrile in nicht zu großer Menge handelt.

Gießen, Chem. Laboratorium der Universität.

---

[1]) Vgl. Ann. Chem. 250, 156 u. ff. (1889).

[2]) Borsche u. Streitberger, Ber. 37, 3165 (1904).

Bemerkung zu der Arbeit: „Über die Säurenatur der Ketoxime."

Von

Paul Pfeiffer.

(Eingegangen am 22. Januar 1925.)

Veranlaßt durch ein Schreiben von Herrn Prof. Dr. Marckwald weise ich, um Mißverständnisse zu vermeiden, daraufhin, daß die von mir und meinen Mitarbeitern in der betreffenden Arbeit angegebenen Zahlenwerte über die Löslichkeit der Oxime in wäßrigem Alkali natürlich keine Aussagen über die wahre Stärke der Säuren im physiko-chemischen Sinne darstellen. Unsere Arbeit verfolgt, wie ja aus ihrer ganzen Anlage hervorgeht, im wesentlichen praktisch-chemische Zwecke. Die von uns gemachten Aussagen über die relative Größe der Säurenatur der Oxime sind im Sinne der Auffassung des praktisch arbeitenden organischen Chemikers zu verstehen, für den gerade die Löslichkeit von in Wasser kaum oder nur wenig löslichen Säuren in wäßrigem Alkali von maßgebender Bedeutung ist, den aber weit weniger die Frage interessiert, wie weitgehend der in Wasser gelöste Teil einer aufgeschlämmten, kaum löslichen Säure in Ionen gespalten ist. Zur Wasserstoffionenacidität und zur Titrationsacidität der Säuren kommt also noch die Acidität hinzu, die durch die Fähigkeit von in Wasser schwer oder kaum löslichen Säuren, durch Laugen aufgelöst zu werden, gemessen wird. Man könnte sie die Auflösungsacidität nennen und z. B. definieren als die Molmenge Säure, die durch 100 Mole KOH in normaler Lösung aufgelöst wird.

Bonn, den 21. Januar 1925.